

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-201470

(43)Date of publication of application : 03.09.1991

(51)Int.Cl.

H01L 23/29

C08G 59/42

C08K 5/54

C08L 63/00

H01L 23/31

H01L 33/00

(21)Application number : 01-340099

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 28.12.1989

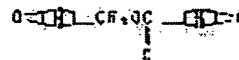
(72)Inventor : AOKI YUTAKA
NISHIMORI SHUJI

(54) OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain sealing resin which is excellent in light transmittance and small in internal stress by a method wherein epoxy resin composition, which contains silica powder and a silane coupling agent, is used, where the refractive index difference between the silica powder and the cured body of the resin component is specified to stay in a specific range.

CONSTITUTION: One part of γ -glycidoxypropyltrimetoxylane as a silane coupling agent is added to 100 parts of silica powder, which is uniformly mixed in methanol and desolvated, and the desolvated substance is thermally treated to form surface treated silica powder. 82 parts of bisphenol A type epoxy resin (liquid resin) whose epoxy equivalent weight is 185, 12 parts of cycloaliphatic epoxy resin (liquid resin) whose epoxy equivalent weight is 252 and which is represented by the structural formula shown below, 100 parts of 4-methylhexahydrophthalic anhydride, 0.4 parts of 2-ethyl-4-methylimidazole, and 90 parts of the above surface treated silica powder are mixed together, and the mixed substance is thermally cured at a temperature of 120° C to obtain an optical semiconductor element sealing resin. The cured body of the sealing resin concerned has such a high value as a light transmittance of 80% at a thickness of 4mm.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-201470

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月3日

H 01 L 23/29
C 08 G 59/42
C 08 K 5/54
C 08 L 63/00
H 01 L 23/31
33/00

NH Y

8416-4 J

N L C

8416-4 J

N

8934-5 F

6412-5 F

6412-5 F

H 01 L 23/30

F

R

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光半導体装置

⑯ 特 願 平1-340099

⑰ 出 願 平1(1989)12月28日

⑱ 発 明 者 青 木 豊

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

⑲ 発 明 者 西 森 修 次

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

⑳ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 有 限 公 司

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

㉑ 代 理 人 弁 理 士 西 藤 征 彦

明 細 書

1. 発明の名称

光半導体装置

2. 特許請求の範囲

(1) 下記の(A)～(E)成分を含み、(D)成分のシリカ粉末の屈折率と、(A)～(C)成分からなるエポキシ樹脂硬化体の屈折率との差が±0.01の範囲に設定されているエポキシ樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装置。

(A) 透明性エポキシ樹脂。

(B) 酸無水物系硬化剤。

(C) 硬化触媒。

(D) シリカ粉末。

(E) シランカップリング剤。

(2) (E)成分のシランカップリング剤が、エポキシ基またはアミノ基を有するものである請求項(1)記載の光半導体装置。

(3) (D)成分のシリカ粉末の含有量が、エポキシ樹脂組成物全体の10～70重量%である請

求項(1)または(2)記載の光半導体装置。

(4) (A)成分の透明性エポキシ樹脂が、ビスフエノール型エポキシ樹脂および脂環式エポキシ樹脂の少なくとも一方である請求項(1)ないし(3)のいずれか一項に記載の光半導体装置。

(5) (D)成分のシリカ粉末が、平均粒径3～60μmの範囲のものである請求項(1)ないし(4)のいずれか一項に記載の光半導体装置。

(6) 下記の(A)～(E)成分を含み、(D)成分のシリカ粉末の屈折率と、(A)～(C)成分からなるエポキシ樹脂硬化体の屈折率との差が±0.01の範囲に設定されている光半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

(A) 透明性エポキシ樹脂。

(B) 酸無水物系硬化剤。

(C) 硬化触媒。

(D) シリカ粉末。

(E) シランカップリング剤。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

特開平3-201470(2)

この発明は、光透過率および低応力性の双方に優れた封止樹脂により樹脂封止された光半導体装置に関するものである。

〔従来の技術〕

LED(発光ダイオード)等の光半導体素子を封止する際に用いられる封止用樹脂組成物としては、その硬化物が透明性を有することが要求され、一般に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、硬化剤に酸無水物とを用いて得られるエポキシ樹脂組成物が汎用されている。

しかし、上記エポキシ樹脂組成物を封止樹脂として用いると、エポキシ樹脂組成物の硬化時の硬化収縮、またはエポキシ樹脂と光半導体素子との線膨張係数の差に起因する歪みにより内部応力が発生する。その結果、光半導体素子が劣化し、例えば、光半導体素子が発光素子の場合、その輝度が低下するという問題が生じる。このため、従来から、上記内部応力を低減させる方法として、シリカ粉末等の線膨張係数の小さい無機粉末を添加

してエポキシ樹脂組成物の線膨張係数を小さくし、光半導体素子のそれに近似させる方法が提案され一部で実行されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記方法は、エポキシ樹脂組成物の光透過率が著しく低下するという光半導体封止用樹脂組成物としては致命的な欠点を有している。これに対し、上記欠点を解決するために、樹脂成分とシリカ粉末の屈折率の差を小さくする方法が提案され実行されている(特開昭49-23847号)が、単に樹脂成分とシリカ粉末の屈折率の差を小さくするだけでは、例えば、厚み2mmのエポキシ樹脂組成物硬化体の光透過率は70%程度であり、高輝度LED等の高性能光半導体素子の封止用樹脂組成物としては不充分であり、より光透過率の高い、しかも低応力性に優れた光半導体封止用樹脂組成物が切望されている。

この発明は、このような事情に鑑みなされたもので、内部応力が小さく、しかも光透過性に優れた光半導体装置に関するものである。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的を達成するため、この発明の光半導体装置は、下記の(A)～(E)成分を含み、(D)成分のシリカ粉末の屈折率と、(A)～(C)成分からなるエポキシ樹脂硬化体の屈折率との差が±0.01の範囲に設定されているエポキシ樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止するという構成をとる。

- (A) 透明性エポキシ樹脂。
- (B) 酸無水物系硬化剤。
- (C) 硬化触媒。
- (D) シリカ粉末。
- (E) シランカップリング剤。

〔作用〕

すなわち、本発明者らは、内部応力が小さく、しかも光透過性に優れた封止樹脂を得るために一連の研究を重ねた。その研究の過程で、上記光透過性が低いのは、樹脂成分とシリカ粉末との界面の密着性が低いのではないかと想起し、この密着性を高めるために、さらに研究を重ねた。その結

果、シランカップリング剤を配合しシリカ粉末を表面処理することにより樹脂成分とシリカ粉末の界面の密着性を向上させ、シリカ粉末の屈折率をエポキシ樹脂硬化体のそれに近似させると、透明で内部応力の低減された封止樹脂が得られることを見出しこの発明に到達した。

この発明に用いるエポキシ樹脂組成物は、透明性エポキシ樹脂(A成分)と、酸無水物系硬化剤(B成分)と、硬化触媒(C成分)と、シリカ粉末(D成分)と、シランカップリング剤(E成分)とを用いて得られるものであつて、通常、液状、粉末状もしくはこの粉末を打錠したタブレット状になつている。

上記A成分(透明性エポキシ樹脂)としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が透明性を有するために好ましいが、場合により他のエポキシ樹脂を併用してもよい。そして、上記他のエポキシ樹脂を用いる場合、その使用割合は、通常、エポキシ樹脂全体の50重量%(以下「%」と略す)以下に設定するのが好適であ

特開平3-201470(3)

る。このようなエポキシ樹脂としては、一般に、エポキシ当量100～1000、軟化点120℃以下のものが用いられる。なお、上記透明性エポキシ樹脂の透明性とは、着色透明の場合をも含み、厚み1mm相当で、600nmの波長の光透過率が80～100%をいう（分光光度計により測定）。¹

上記A成分（透明性エポキシ樹脂）とともに用いられるB成分（酸無水物系硬化剤）としては、分子量140～200程度のものが好ましく用いられ、例えば、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の無色ないし淡黄色の酸無水物があげられる。上記B成分（酸無水物系硬化剤）の配合量は、上記A成分（透明性エポキシ樹脂）100重量部（以下「部」と略す）に対して50～200部の範囲に設定することが好ましい。

上記A成分（透明性エポキシ樹脂）、B成分（酸無水物硬化剤）とともに用いられるC成分（硬化触媒）としては、第三級アミン、イミダゾール

化合物および有機金属錯塩等があげられる。

なお、上記D成分（シリカ粉末）と、上記A～C成分からなるエポキシ樹脂組成物硬化体の屈折率との差を±0.01の範囲に設定する方法としては、下記の①～③の方法があげられる。

① 上記A～C成分からなるエポキシ樹脂組成物硬化体のみの屈折率を調節する方法（例えば、A成分の種類を選択、A成分の2種類以上の併用あるいはB成分の種類を選択、B成分の2種類以上の併用等）。

② D成分（シリカ粉末）の屈折率を調節する方法。

③ 上記①および②を併用する方法。

そして、上記A成分（透明性エポキシ樹脂）、B成分（酸無水物硬化剤）、C成分（硬化触媒）とともに用いられるD成分（シリカ粉末）としては、溶解性のものが用いられ、好ましくはシリカ粉末自体の屈折率を上記②の方法にしたがい調節されたものがあげられる。具体的には、シリカ粉末に微量の酸化鉛、酸化チタン等の金属酸化物を

混入することによりシリカ粉末自体の屈折率（通常約1.40）を調節してエポキシ樹脂の屈折率（通常約1.50）に近似させるのが一般的である。

このようなシリカ粉末としては、平均粒径3～60μmのものをを用いるのが好ましい。すなわち、平均粒径が3μm未満であると粘度が高くなりエポキシ樹脂組成物の成形性が劣化し、60μmを超えると光半導体素子に損傷を与える可能性が高くなるからである。さらに、シリカ粉末の含有量は、エポキシ樹脂組成物全体の10～70%の範囲に設定するのが好適である。

上記A成分（透明性エポキシ樹脂）、B成分（酸無水物硬化剤）、C成分（硬化触媒）およびD成分（シリカ粉末）とともに用いられるE成分（シランカップリング剤）としては、エポキシ基またはアミノ基を有するものが好ましく、具体的には、エポキシ基を有するものとして、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエ

トキシシラン等があげられ、アミノ基を有するものとしては、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等があげられる。上記E成分（シランカップリング剤）の使用量は、D成分（シリカ粉末）に対して0.5～3%の範囲内に設定するのが好適である。

なお、この発明に用いるエポキシ樹脂組成物には、上記A～E成分以外に、必要に応じて染料、変性剤、変色防止剤、老化防止剤、離型剤、反応性ないし非反応性の希釈剤等の従来公知の添加剤を適宜配合することができる。

そして、この発明に用いるエポキシ樹脂組成物として、上記A成分、B成分およびC成分からなるエポキシ樹脂硬化体の屈折率と、上記D成分（シリカ粉末）の屈折率との差が、±0.01以内のものをを用いる必要がある。なお、上記屈折率はアツ

特開平3-201470(4)

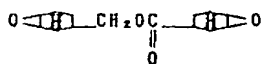
べ屈折計を用いて測定される。

この発明に用いる上記エポキシ樹脂組成物は、例えばつぎのようにして製造することができる。すなわち、上記A～E成分および従来公知の添加剤を配合して溶融混合したのち、これを室温に冷却して公知の手段により粉砕し必要に応じて打錠することにより製造することができる。また、上記エポキシ樹脂組成物が液状物の場合は、上記各成分を混合するのみでよい。なお、上記製法において、各成分を混合するまえに、予めシランカップリング剤を用いてシリカ粉末表面を表面処理するのが光透過性および低応力性の向上の観点から効果的である。この場合の表面処理方法としては、例えばメタノール中で、シランカップリング剤とシリカ粉末を均一に混合し脱溶媒した後、約100℃で約2時間熱処理する方法があげられる。

このようなエポキシ樹脂組成物を用いての光半導体素子の封止は、特に限定するものではなく、通常のトランスファー成形、注型等の公知のモールド方法により行うことができる。

カ粉末（金属酸化物が混入されている）100部に、シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを上記シリカ粉末に対して1部添加したものを、メタノール中で均一に混合し脱溶媒した後、約100℃で約2時間熱処理することにより表面処理シリカ粉末を得た。

つぎに、エポキシ当量185のビスフェノールA型エポキシ樹脂（液状樹脂）を82部、下記の構造式で表されるエポキシ当量252の脂環式エポキシ樹脂（液状樹脂）12部、



4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部（上記配合樹脂組成物の硬化体の屈折率は1.536である）に、上記表面処理シリカ粉末を90部添加混合したものを120℃で熱硬化させシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで80%という高い値であつた。

このようにして得られる光半導体装置は、透明性に優れ、内部応力が極めて小さく高い信頼性を備えている。これは、シランカップリング剤を配合することによりシリカ粉末の表面処理がなされ、樹脂成分とシリカ粉末の界面の密着性が向上し、しかも樹脂成分の硬化体とシリカ粉末の屈折率の差が非常に小さいからであると考えられる。

〔発明の効果〕

以上のように、この発明の光半導体装置は、シリカ粉末、シランカップリング剤を含み、しかもシリカ粉末と樹脂成分の硬化体との屈折率の差が特定の範囲内であるエポキシ樹脂組成物を用いて光半導体素子を樹脂封止して構成されているため、その封止樹脂が光透過性に優れ、しかも内部応力が小さく、例えば発光素子の輝度劣化の抑制等のなされた信頼性の極めて高いものである。

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

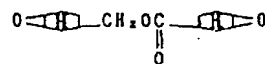
〔実施例1〕

屈折率が1.536で、平均粒径25μmのシリ

〔実施例2〕

屈折率が1.510で、平均粒径25μmのシリカ粉末（金属酸化物が混入されている）100部に、シランカップリング剤としてβ-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランを上記シリカ粉末に対して1部添加したものを、メタノール中で均一に混合し脱溶媒した後、約100℃で約2時間熱処理することにより表面処理シリカ粉末を得た。

つぎに、エポキシ当量185のビスフェノールA型エポキシ樹脂（液状樹脂）を17部、下記の構造式で表されるエポキシ当量252の脂環式エポキシ樹脂83部、



4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部（上記配合樹脂組成物の硬化体の屈折率は1.510である）に、上記表面処理シリカ粉末を90部添加混合したものを120℃で熱硬化させシリカ粉末

特開平3-201470(5)

含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで85%という高い値であつた。

〔実施例3〕

屈折率が1.531で、平均粒径20 μ mのシリカ粉末（金属酸化物が混入されている）100部に、シランカップリング剤として γ -アミノプロピルトリエトキシシランを上記シリカ粉末に対して1部添加したものを、メタノール中で均一に混合し脱溶媒した後、約100℃で約2時間熱処理することにより表面処理シリカ粉末を得た。

つぎに、エポキシ当量185のビスフェノールA型エポキシ樹脂を67部、エポキシ当量240のビスフェノールAF型エポキシ樹脂（液状樹脂）を33部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部（上記配合樹脂組成物の硬化体の屈折率は1.536である）に、上記表面処理シリカ粉末を90部添加混合したものを120℃で熱硬化させシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得

た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで80%という高い値であつた。

〔比較例1〕

シランカップリング剤によるシリカ粉末の表面処理を行わなかつた。それ以外は実施例1と同様にしてシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで約50%であつた。

〔比較例2〕

シランカップリング剤によるシリカ粉末の表面処理を行わなかつた。それ以外は実施例2と同様にしてシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで約50%であつた。

〔比較例3〕

シランカップリング剤によるシリカ粉末の表面処理を行わなかつた。それ以外は実施例2と同様にしてシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで約50%であつた。

〔実施例4〕

表面処理シリカ粉末の配合量を90部から20部に変えた。それ以外は実施例1と同様にしてシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで約70%であつた。

〔実施例5〕

表面処理シリカ粉末の配合量を90部から60部に変えた。それ以外は実施例2と同様にしてシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで約85%であつた。

〔実施例6〕

表面処理シリカ粉末の配合量を90部から370部に変えた。それ以外は実施例3と同様にしてシリカ粉末含有エポキシ樹脂組成物硬化体を得た。この硬化体の光透過率は厚み4mmで約70%であつた。

〔比較例4〕

シリカ粉末を用いずに、ビスフェノールA型エ

ポキシ樹脂（液状樹脂）100部、4-メチルヘキサフルヒドロ無水フタル酸100部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4部を用いて添加混合してエポキシ樹脂組成物を得た。

つぎに、上記実施例1～6および比較例4で得られたエポキシ樹脂組成物を用いて発光ダイオードを注型により樹脂封止して光半導体装置を作製した。そして、この光半導体装置の通電輝度劣化を測定した。その結果を下記の表に示す。なお、上記通電輝度劣化の測定方法は、つぎのように行つた。すなわち、上記光半導体装置（LEDデバイス）に定電流を流し、輝度として電流印加5秒後の受光素子の出力電流値を求め劣化率を測定した。

パッケージ：直径5mmのパイロットランプ。

評価素子：GaAs, 0.5mm×0.5mm。

評価条件：-30℃放置で20mA通電の1000時間後の輝度劣化率を測定した。

（以下余白）

特開平3-201470(6)

| | | 輝度劣化率(%) |
|-------------|---|----------|
| 実 施 例 | 1 | 10 |
| | 2 | 10 |
| | 3 | 10 |
| | 4 | 0 |
| | 5 | 20 |
| | 6 | 0 |
| 比較例 4 | | 60 |

上記表の結果から、実施例品は比較例品に比べて輝度劣化が抑制され、光透過性とともに低応力性も向上していることがわかる。

特許出願人 日東電工株式会社
代理人 弁理士 西 藤 征 彦